

66-

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of
the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

02608631 **Image available**
OXIDE SUPERCONDUCTIVE MATERIAL

PUB. NO.: 63-225531 [JP 63225531 A]
PUBLISHED: September 20, 1988 (19880920)
INVENTOR(s): TSURUMI SHIGEYUKI
 NODA JUICHI
 HIKITA MAKOTO
 SENBA KOICHI
 KURIHARA SUSUMU
 IWATA TSUNEKAZU
APPLICANT(s): NIPPON TELEGR & TELEPH CORP <NTT> [000422] (A Japanese Company
 or Corporation), JP (Japan)
APPL. NO.: 62-058441 [JP 8758441]
FILED: March 13, 1987 (19870313)
INTL CLASS: [4] C01G-003/00; C04B-035/00; H01B-012/00
JAPIO CLASS: 13.2 (INORGANIC CHEMISTRY -- Inorganic Compounds); 13.3
 (INORGANIC CHEMISTRY -- Ceramics Industry); 41.5 (MATERIALS
 -- Electric Wires & Cables)
JAPIO KEYWORD: R006 (SUPERCONDUCTIVITY)
JOURNAL: Section: C, Section No. 560, Vol. 13, No. 21, Pg. 88, January 18, 1989
 (19890118)

ABSTRACT

PURPOSE: To improve critical temperature and critical magnetic field characteristic and to make transition temperature range of superconductivity narrower, by forming a single phase of Y, La, etc. -B, Sr, etc.-Cu-oxide phase.

CONSTITUTION: The oxide superconductive material of this invention is a perovskite type oxide of tetragonal system having oxygen defect comprising a single phase having the structure expressed by the formula. If the formula, $0 < y < 2.5$: A is at least one kind among Y, La, Yb, Lu, Sc, Al, and B; B is at least one kind among Ba, Sr, and Ca. For example, if A is Y and B is Ba, 1mol. Y (sub 2) O (sub 3) is mixed with 4mol. BaCO (sub 3) and 6mol. CuO, and the mixture is heated in O (sub 2) at ca.950 deg.C for ca.24hr, then pulverized again by crushing. About 5-7wt.% 10% aqueous PVA solution is added to obtained powder to form to a green billet, which is then heat-treated again in O (sub 2) at ca.100 deg.C for ca.5h4. The oxide of Y-Ba-Cu prepared by this method has a single phase of a structure as illustrated by the drawing.

⑫ 公開特許公報 (A)

昭63-225531

⑬ Int. Cl.

C 01 G 3/00
C 04 B 35/00
H 01 B 12/00

識別記号

Z A A
Z A A
Z A A

厅内整理番号

7202-4G
7412-4G
7227-5E

⑭ 公開 昭和63年(1988)9月20日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 酸化物超伝導材料

⑯ 特願 昭62-58441

⑰ 出願 昭62(1987)3月13日

⑱ 発明者 鶴見重行 茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地 日本電信電話株式会社茨城電気通信研究所内

⑲ 発明者 野田壽一 茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地 日本電信電話株式会社茨城電気通信研究所内

⑳ 発明者 正田真 茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地 日本電信電話株式会社茨城電気通信研究所内

㉑ 発明者 仙場浩一 茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地 日本電信電話株式会社茨城電気通信研究所内

㉒ 出願人 日本電信電話株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号

㉓ 代理人 弁理士 澤井敬史

最終頁に続く

明細書

(従来の技術)

1. 発明の名称

酸化物超伝導材料

2. 特許請求の範囲

酸素欠陥を有する正方晶系に属するペロブスカイト型酸化物 $A_{2-y} B_y Cu_3 O_{4+y}$ ($0 < y < \frac{2.5}{3}$) 構造を有し、Aはイットリウム(Y)、ランタン(La)、イッテルビウム(Yb)、ルテチウム(Lu)、スカンジウム(Sc)、アルミニウム(Al)、ボロン(B)からなる群から選ばれた/又は2以上の元素からなり、Bはバリウム(Ba)、ストロンチウム(Sr)、カルシウム(Ca)からなる群から選ばれた/又は2以上の元素からなることを特徴とする酸化物超伝導材料。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は高い臨界温度及び高い臨界磁場を有する酸化物超伝導材料に関するものである。

1986年4月にIBMチューリッヒ研究所のBednorzとMüllerがLa-Ba-Cuの酸化物で臨界温度 T_c の高い材料が得られる予言がなされた(T. G. Bednorz and K. A. Müller, Z. Phys. B 64, 189 (1986))。この結果から東大の田中、笛木グループが $K_2 Ni F_4$ 型の結晶構造を持つLa-Sr-Cuの酸化物で40K前後の高い T_c を示す材料を作製した。しかしながら、この材料系は40K前後が最高で、これ以上の高い臨界温度は得られない欠点を有していた(K. Kishio, K. Kitazawa, S. Kanbe, I. Yasuda, N. Sugii, H. Takagi, S. Uchida, K. Fukui and S. Tanaka: Chem. Lett. (1987) 429)。これに対し、ヒューストン大学のWuとChuらにより $Y_{1.2} Ba_{0.8} Cu_3 O$ の組成で93Kから80Kの間で超伝導へ転移する報告がなされた(P. H. Hor et al., Phys. Rev. Lett. 58, 908 (1987))。また科学技術庁の金属材料技術研究所の戸叶らも $Y_{0.8} Ba_{0.8} Cu_3 O_3$ の組成で123Kから93Kの間

で超伝導へ転移する報告がなされた。しかしながら、これらの組成は超伝導を示す相の他に超伝導を示さない相が混合しており、超伝導への転移点は高いものの臨界電流、臨界磁場が小さいという欠点を有していた。また超伝導に転移する温度範囲も10K以上を必要とする欠点を有していた。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明はこれまで混合相であった高温超伝導体の低い臨界電流、臨界磁場特性及び広い超伝導転移温度領域を有する点を解決した单一相の高温超伝導体を提供しようとするものである。

(問題点を解決するための手段および作用)

本発明はペロブスカイト型酸化物で発明者が初めて見出した $A_2B_4Cu_6O_{14+y}$ 構造の单一相を有する酸化物超伝導体を提供する。従来の混合相からなる酸化物超伝導と比べて单一相の酸化物超伝導体であることが異なる。

(実施例)

[実施例1]

$A_2B_4Cu_6O_{14+y}$ ($0 < y < \frac{1}{2}$) 構造において A

場によって超伝導が簡単に破壊されてしまうのに対し、 $Y_2Ba_4Cu_6O_{14+y}$ はほとんど影響を受けない。以上の結果から明らかに従来の技術に比べて超伝導転移の温度範囲を小さくしたこと及び磁場に対する影響を受けにくくしたことの改善があった。

[実施例2]

$A_2B_4Cu_6O_{14+y}$ において A をランタン、B をバリウムにした $La_2Ba_4Cu_6O_{14+y}$ なる酸化物超伝導体の超伝導特性以下に述べる。作製方法は実施例1と同様である。温度に対する電気抵抗の変化を K_2NiF_4 構造の $La_{1.5}Ba_{0.5}Cu_3O_8$ と比較して第4図に示す。本発明の構造による酸化物超伝導材料は $La - Ba - Cu$ の酸化物としては世界最高の臨界磁場を有し、 K_2NiF_4 構造のものよりも15Kも高い。

また、上部臨界磁場 H_{c2} は6テスラまでの測定では、本特許の構造のものは K_2NiF_4 構造のものよりも少なくとも約2倍優れていることが明らかとなった。

をイットリウム、B をバリウムとした場合の酸化物超伝導体についての実施例を説明する。

$Y_2Ba_4Cu_6O_{14+y}$ は Y_2O_3 を1モル $BaCO_3$ を4モル、 CuO を6モルを混合し、酸素中で 950°C 24時間熱処理した後、粉碎して再び粉末にした後ポリビニルアルコール10%水溶液を前記粉末に5~7重量%添加してピレット状に圧粉成形し再び酸素中で 1000°C、5時間熱処理して作製する。このように作製した $Y - Ba - Cu$ の酸化物は第1図に示すような $A_2B_4Cu_6O_{14+y}$ 構造の单一相をとる。单一相からなることは、第5図に示したX線回折図より確認された。この結果、第2図に示した温度に対する電気抵抗の変化において、93Kから92Kの約1Kという小さな温度範囲で超伝導転移が生じる。また、超伝導特性に対する磁場の影響を従来知られている $Y_{0.6}Ba_{0.6}Cu_3O_8$ と比較して第3図に示す。第3図は1テスラの磁場の下での電気抵抗の変化を示す。 $Y_{0.6}Ba_{0.6}Cu_3O_8$ は超伝導相と非導電性の相が混合しており超伝導相が弱い結合体となっているため、1テスラの磁

[実施例3]

$A_2B_4Cu_6O_{14+y}$ 構造を有する酸化物超伝導体はいずれも高い臨界温度を有する。実施例1、及び実施例2以外の酸化物超伝導体の臨界温度を表に示す。表1に見られるように $A_2B_4Cu_6O_{14+y}$ 構造の单一相をとればいずれも高い臨界温度と小さな温度範囲で超伝導転移を行う。

表1

$A_2B_4Cu_6O_{14+y}$ 構造の酸化物超伝導の臨界温度 (T_c) と転移幅 (ΔT)

A	B	T_c (K)	ΔT (K)
イットリウム	ストロンチウム	80.1	1.2
イットリウム	カルシウム	50.1	20
ランタン	ストロンチウム	55.3	1.0
ランタン	カルシウム	42.0	20
イッテルビウム	バリウム	41.5	1.2
ルテチウム	バリウム	50.5	1.8
スカジウム	ストロンチウム	70.2	1.5
アルミニウム	ストロンチウム	65.3	1.1
アルミニウム	カルシウム	40.2	1.5
ボロン	ストロンチウム	41.5	20
ボロン	カルシウム	42.5	20
イットリウム +スカンジウム (1:1)	バリウム	85.5	0.8
イットリウム +スカンジウム	ストロンチウム	60.5	1.2

(発明の効果)

以上説明したように $A_2 B_4 Cu_6 O_{14+y}$ ($0 < y < 2$) 構造の单一相で酸化物超伝導材料を構成したことにより、高い臨界温度と小さな超伝導転移温度領域及び高い臨界磁場特性が得られる利点がある。

4. 図面の簡単な説明

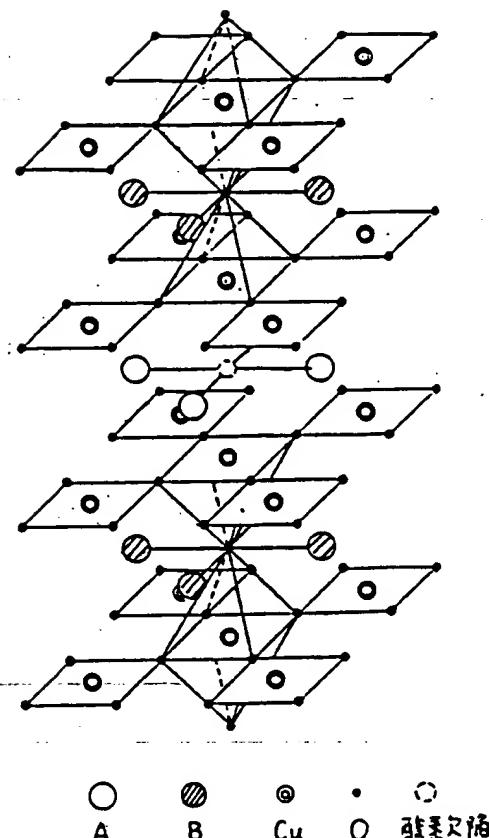
第1図は本発明の酸化物超伝導材料の構造図。

第2図は本発明の酸化物超伝導材料の構造を有する $Y_2 Ba_4 Cu_6 O_{14+y}$ の温度に対する電気抵抗の変化。

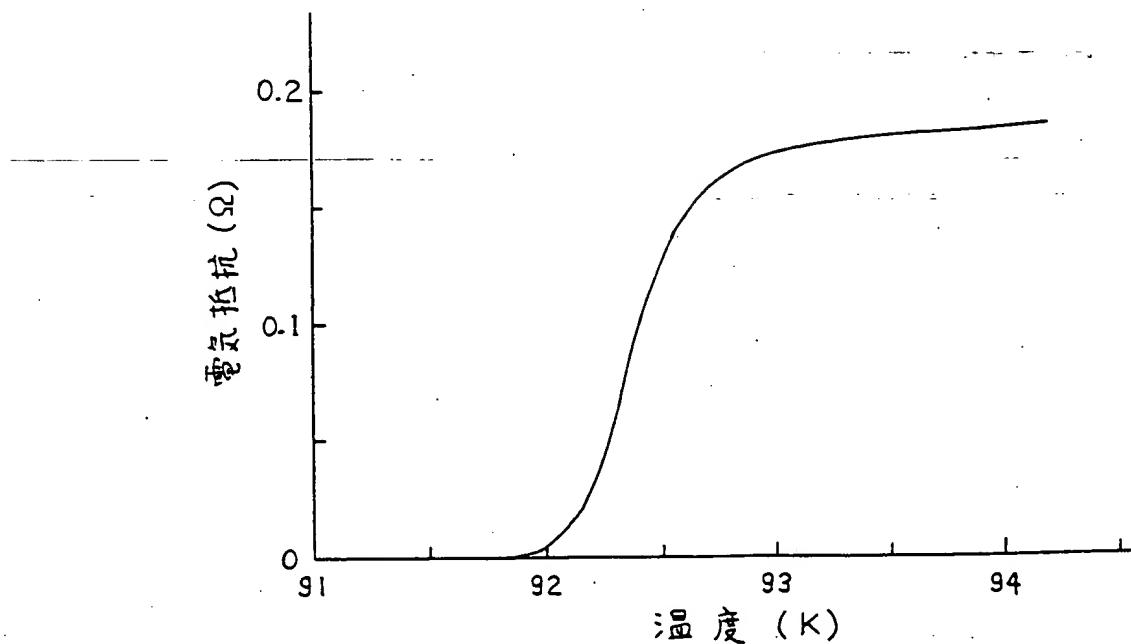
第3図は本発明の单一相を持つ $Y_2 Ba_4 Cu_6 O_{14+y}$ と混合相を持つ $Y_{0.4} Ba_{0.6} Cu_1 O_3$ のノテスラの磁場の下での伝導特性。

第4図は本発明の酸化物超伝導材料の構造を有する $La_2 Ba_4 Cu_6 O_{14+y}$ と $K_2 Ni F_4$ 構造の $La_{1.65} Ba_{0.15} Cu_1 O_4$ 温度に対する電気抵抗の変化。

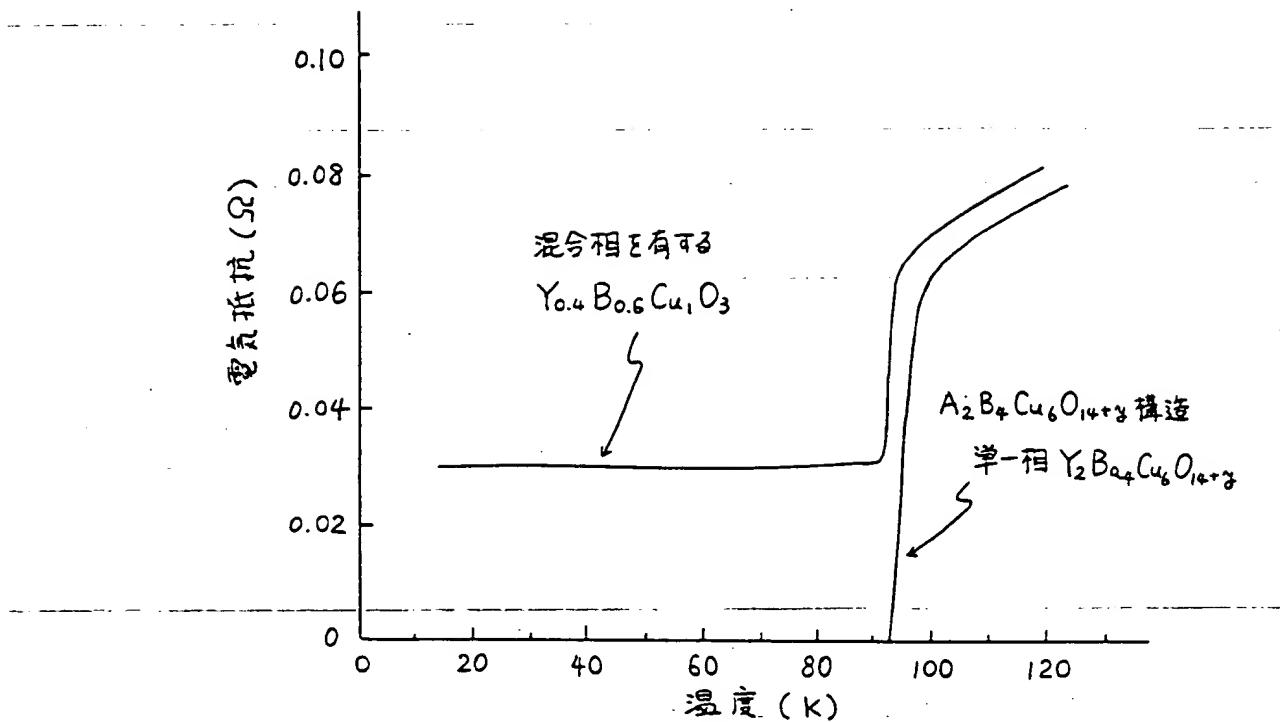
第5図は本発明の $Y_2 Ba_4 Cu_6 O_{14+y}$ のX線回折図である。



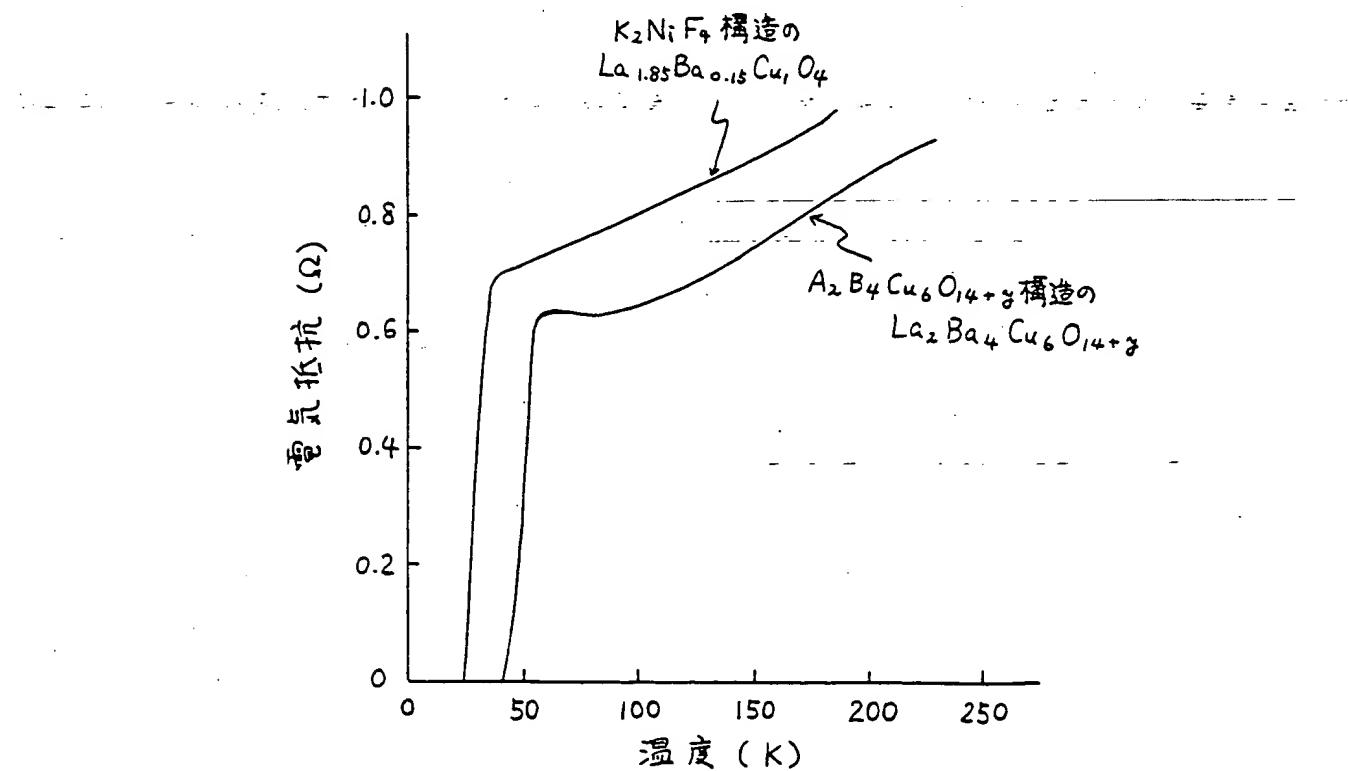
第1図



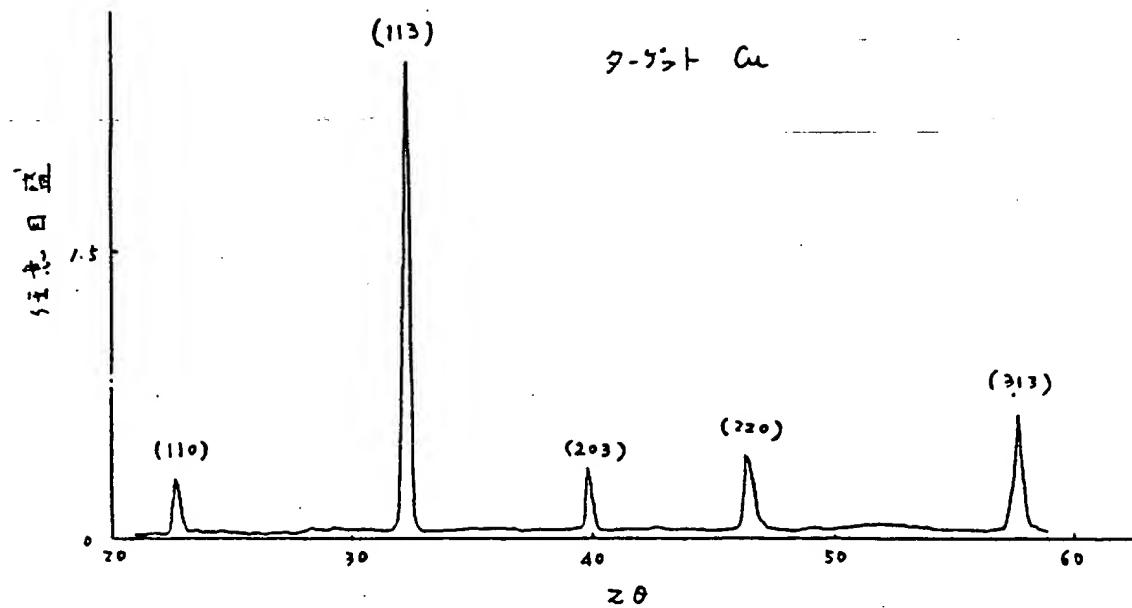
第2図



第3図



第4図



第5図

第1頁の続き

②発明者 栗原 進 茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地 日本電信電話株式会社茨城電気通信研究所内

②発明者 岩田 恒和 茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地 日本電信電話株式会社茨城電気通信研究所内